

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-230616

(43)Date of publication of application : 19.08.1992

(51)Int.Cl.

A61K 7/06

(21)Application number : 03-210802

(71)Applicant : L'OREAL SA

(22)Date of filing : 22.08.1991

(72)Inventor : GROLLIER JEAN-FRANCOIS  
RELLET ISABELLE  
PERTIZ LYONEL

(30)Priority

Priority number : 90 9010602 Priority date : 23.08.1990 Priority country : FR

## (54) COSMETIC FOR HAIR AND TREATMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cosmetic for hair capable of making hair smooth and maintaining a hair style.

CONSTITUTION: This cosmetic composition for hair comprises a stable microdispersion constituted of at least one silicone contained in a substrate basically composed of a dispersion of a wax in an aqueous medium and a dispersion phase composed of particles having &lt;500nm dimension. The particles are basically composed of a wax or a wax mixture, the wax or the wax mixture has a melting point higher than 60° C and lower than 100° C and is capable of forming the microdispersion. The composition comprises 1-40wt.% of a wax and a sufficient amount of at least one emulsifying agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-230616

(43) 公開日 平成4年(1992)8月19日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

A 6 1 K 7/06

識別記号

庁内整理番号

7327-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数13(全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平3-210802

(22) 出願日 平成3年(1991)8月22日

(31) 優先権主張番号 9 0 1 0 6 0 2

(32) 優先日 1990年8月23日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ、リュ ロワイヤル 14

(72) 発明者 ジャン-フランソワ・グロリエ

フランス75004パリ、プールパール・モル

ラン16ビス番

(72) 発明者 イザベル・ルレ

フランス75018パリ、リュ・オルデネ6番

(72) 発明者 リオネル・ペリッツ

フランス92210サン・クルー、リュ・ド

ウ・モン・ヴァレリアン3ビス番

(74) 代理人 弁理士 田村 恭生 (外1名)

(54) 【発明の名称】 毛髪用化粧品および処理方法

(57) 【要約】

【目的】 毛髪をなめらかにし髪型を維持する毛髪用化粧品の提供。

【構成】 水性媒質中のろうの分散物から基本的に構成された支持体中に含有される少なくとも1種のシリコーンを含み、分散相は500nm未満の寸法の粒子からなる安定なマイクロディスパーションであり、上記粒子はろうまたはろう混合物から基本的に構成され、上記ろうまたはろう混合物は60℃より高く100℃より低い温度で終わる融点をもち、また上述のマイクロディスパーションを形成する能力があり、組成物が0.1-40重量%のろうと、充分な量の乳化剤少なくとも1種を含む、毛髪用化粧組成物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒質中のろうの分散物から基本的に構成された支持体中に含有される少なくとも1種のシリコーンを含み、分散相は500nm未満の寸法の粒子からなる安定なマイクロディスパージョンであり、上記粒子はろうまたはろう混合物から基本的に構成され、上記ろうまたはろう混合物は60℃より高く100℃より低い温度で終わる融点をもち、また上述のマイクロディスパージョンを形成する能力があり、組成物が0.1-40重量%のろうと、充分な量の乳化剤少なくとも1種を含む、毛髪用化粧組成物。

【請求項2】 ろうが、少なくとも50重量%の、カルナウバろう、カンデリラろう、アルファろうおよびそれらの混合物を含む、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ろうが、カルナウバろう、カンデリラろう、アルファろうおよびそれらの混合物から選ばれたものである、請求項1記載の組成物。

【請求項4】 ろうの重量割合が0.1-20%、特に1-15%の間で変化し得る、請求項1-3の何れか1項記載の組成物。

【請求項5】 ろうの重量割合が1-10%の間で変化し得る、請求項1-4の何れか1項記載の組成物。

【請求項6】 乳化剤がアニオン性または非イオン性界面活性剤である、請求項1-5の何れか1項記載の組成物。

【請求項7】 乳化剤の重量割合が0.01-25重量%、特に0.1-10重量%の間で変化する、請求項1-6の何れか1項記載の組成物。

【請求項8】 ろう/乳化剤の重量比が1-20、特に2-10の範囲内にある、請求項1-7の何れか1項記載の組成物。

【請求項9】 シリコーンの重量割合が0.01-1%、特に0.02-0.5%の間で変化し得る、請求項1-8の何れか1項記載の組成物。

【請求項10】 フィルム形成性ポリマーの重量割合が0.1-2%特に0.1-1%の間で変化し得る、請求項1-9の何れか1項記載の組成物。

【請求項11】 フィルム形成性ポリマー/シリコーンの重量比が0.25より大きく8より小さい、請求項1-10の何れか1項記載の組成物。

【請求項12】 比が0.5より大きく6より小さい、請求項1-11の何れか1項記載の組成物。

【請求項13】 毛髪に有効量の請求項1-12の何れか1項記載の組成物を適用することを特徴とする、化粧的処置法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ろうのマイクロディスパージョン中に含有されたフィルム形成性ポリマーおよびシリコーンを含む毛髪用化粧組成物および上記組成

2

物による毛髪の化粧処置法を目的とする。

## 【0002】

【従来の技術】 溶液の形で適用すると溶媒の蒸発後に毛髪を覆うフィルムを形成させる、フィルム形成性ポリマー含有毛髪化粧組成物は多数知られている。毛髪用化粧組成物に使用されるフィルム形成性ポリマーは、一般に、特に髪形の維持を強化することが知られている。また、毛髪用化粧組成物に、特に毛髪の柔軟性を改善する性質を有するシリコーンを配合することも既知である。

【0003】 さらに、ある種のマイクロエマルジョンが得られ、ある種のろうでマイクロディスパージョンが得られ、これらは安定で、分散している粒子が凝集沈殿することなく水で無限に希釈できることも知られている。ろうのマイクロディスパージョンは、アニオン性または非イオン性界面活性剤と場合により一部の水の存在下にろうを溶解し、ついでかくはん下に熱水を徐々に注加して得ることができる。中間に油中水型エマルジョンの生成がみられ、その後相反転が起こって最後に水中油型エマルジョンが得られる。冷却すると、ろうの固体コロイド粒子を含む安定なマイクロディスパージョンが得られる。例えば「マイクロエマルジョン・セオリー・アンド・プラクティス(Microemulsion Theory and Practice)」、L. M. プリンズ編、アカデミック・プレス(1977年)21-32頁参照。従来、この油のマイクロディスパージョンは特に革製品のつや出しおよびプラスチック材料からなる床の仕上げに用いられた。

【0004】 1990年2月23日出願の「ろうのマイクロディスパージョンの毛髪用化粧組成物としての使用および上記組成物による毛髪の処理方法」と題するヨーロッパ出願第90 400515号には、毛髪用化粧組成物または化粧組成物用媒質としての、水性媒体中に含まれたろうの安定なマイクロディスパージョンから基本的に構成される流体組成物の使用が記載されている。

## 【0005】

【発明の構成】 驚くべきことに、ろうのマイクロディスパージョン中にフィルム形成性ポリマーとシリコーンを含む毛髪用化粧組成物は、ろうのマイクロディスパージョンとシリコーンのみの組成物が髪型を維持せず、ろうのマイクロディスパージョンとフィルム形成性ポリマーの組成物が毛髪のなめらかさを減らすにもかかわらず、毛髪のなめらかさと髪型の維持に関してすぐれた特性を示すことが見出された。

【0006】 すなわち、この発明は、水性媒質中のろうの分散物から基本的に構成された支持体中に含有される少なくとも1種のフィルム形成性ポリマーと少なくとも1種のシリコーンを含み、分散相は50nm未満の寸法の粒子からなる安定なマイクロディスパージョンであり、上記粒子はろうまたはろう混合物から基本的に構成され、上記ろうまたはろう混合物は60℃より高く100℃より低い温度で終わる融点をもち、また上述のマイク

ロディスページョンを形成する能力があり、組成物が0.1~40重量%のろうと、充分な量の乳化剤少なくとも1種を含む、毛髪用化粧組成物を目的とするものである。

【0007】ろうは、天然(動物または植物性)または合成物質で、常温(21℃)で固体であり、一般にある程度の可塑性をもち、水不溶性、油溶性で、そ水性フィルムを形成し得る物質であることが知られている。ろうの定義と化粧用途については、例えばP.D.ドルガン、「ドラッグ・アンド・コスメティック・インダストリー(Drug and Cosmetic Industry)」、1983年12月、第30-33頁および「ハンドブック・オブ・コスメティック・サイエンス(Handbook of Cosmetic Science)」H.W.ハイボット編、パーガモン・プレス(オックスフォード)(1963年)第60頁参照。

【0008】この発明の組成物で用いるろうおよびろう混合物は、乳化剤、特に非イオン性および/またはアニオン性界面活性剤と共同して、後記の方法により、粒径500nm未満の安定なマイクロディスページョンを形成し得るものである。使用し得るろうまたはろう混合物は、簡単な日常的実験により選択できる。

【0009】ろうは、特にカルナウバろう、カンデリラろう、アルファろうおよびそれらの混合物から選ばれる。ろうは、上記ろう以外に、他のろうまたは他のろう混合物、例えばパラフィンろうを含むことができる。混合物中のカルナウバろうおよび/またはカンデリラろうおよび/またはアルファろうの重量割合は50%またはそれより大きいことが好ましい。植物性のカルナウバろう[コペルニエア・セリフェラ(Copernicia cerifera)の抽出物]、カンデリラろう[エウホルピア・セリフェラ(Euphorbia cerifera)およびベディランツス・パボニス(Pedilantus pavnis)の抽出物]およびアルファろう[スティバ・テナシシマ(Stipa tennacissima)の抽出物]は、市販されている。

【0010】またこの発明によると、セラミド類を、特に上記ろうの少なくとも1種と共に使用することが可能である。セラミド類は、角質層の角質細胞間隙の脂質構成成分である。これらについては、特にダウニング、サイエンス(Science)(1982年)18巻第1261-2頁に記載がある。セラミド類は、既に化粧組成物に使用されている。例えば、ヨーロッパ特許出願第0278505号参照。セラミド類は一般に化粧組成物中に分散させるのが困難である。しかし、この発明の組成物中には容易に分散させることができる。組成物中のろうの割合は例えば0.1-20%、特に1-15%、さらに1-10%である。

【0011】マイクロエマルジョン粒子中のろうの重量割合は一般に粒子重量に対して90%より大きく、しばしば95%より大で、残りは存在し得る脂溶性成分(乳化剤を含まない)からなっている。ろう/乳化剤の重量

比は1-20、特に2-10の範囲である。

【0012】また、ろうと乳化剤を含む自己乳化性ろうの市販混合物を用いて、ろうのマイクロディスページョンを作ることも可能である。例えば、カルナウバろうとパラフィン非イオン性乳化剤と共に含む市販ろう「シール・オート・リュストラント・オーエフェール(CI RE AUTO LUSTRANTE OFR)」(ティスコ社、フランス、ロビニー)またはアルファろうを非イオン性乳化剤と共に含む市販自己乳化性ろう「セラックス・アー・オー 28/ベ(CERAX A.O. 28/B)」(ラ・セラシーヌ社、フランス、マルセイユ)を用いることができる。これらの市販混合物は、上記方法により水を加えることによりろうのマイクロディスページョンを作ることができる。

【0013】上記のような安定なろうのマイクロディスページョンを作り得る乳化剤は、好ましくはアニオン性または非イオン性界面活性剤であり、乳化剤の濃度は少なくともマイクロディスページョンを得るに必要な濃度である。最低濃度は簡単な日常的実験によりそれぞれの場合について定め得る。一般に、それは組成物総重量に対して0.01-25重量%であり、特に0.1-10重量%である。

【0014】使用されるアニオン性界面活性剤は、親水親油バランス(HLB)が10-40のものが好ましい。これは、特に脂肪酸塩(例えばアルカリ塩またはアミン塩のような有機塩)で、その脂肪酸部分は例えば炭素原子12-18個をもち、オレイン酸のように2重結合を含むことができるものであるか、また炭素原子12-18個をもつアルキルスルホンもしくはアルキルスルホン酸またはアルキル鎖に炭素原子6-16個、アリール部分が例えばフェニルであるアルキル-アリールスルホン酸のアルカリ塩もしくは有機塩であり得る。また、エーテル硫酸、特に脂肪アルコールおよびポリアルコキシアルキルフェノールであって脂肪鎖の炭素原子数が6-20でオキシアルキレン単位が1-30のポリアルコキシ化鎖をもつもの(特にオキシエチレン化、オキシプロピレン化またはオキシブチレン化されたもの)であり得る。アニオン性界面活性剤はいずれも既知であり、多くのものは市販されている。

【0015】非イオン性界面活性剤は、主としてポリアルコキシ化および/またはポリグリセリン化界面活性剤である。これは特に、ポリアルコキシ化および/またはポリグリセリン化脂肪酸または脂肪酸アミド、ポリアルコキシ化および/またはポリグリセリン化されたポリオール脂肪酸エステル、ポリアルコキシ化および/またはポリグリセリン化された1,2-または1,3-アルカンジオールもしくはアルケンジオール、およびポリアルコキシ化および/またはポリグリセリン化された1,2-または1,3-アルカンジオールもしくはアルケンジオールのアルキルエーテルである。脂肪酸または

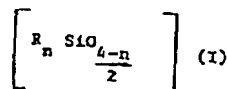
脂肪アルコールは不飽和であってもよく、例えば炭素原子12-24個をもち、アルキルフェノールのアルキル鎖は炭素原子6-16個をもち、アルカンジオールまたはアルケンジオールは炭素原子9-24個をもち、アルキルエーテルのアルキルは炭素原子4-20個をもち、オキシアルキレン単位または( $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O}$ )の単位の数に2-40個であることができる。

【0016】非イオン性ポリアルコキシ化誘導体は特にポリオキシエチレン化誘導体で、場合によりポリオキシプロピレン化誘導体であり得る。ポリアルコキシ化脂肪酸は、市販品、特に「ミルジ(Myrij)」の商標でアトラス社から販売されている製品であり得る。ポリオールがソルビトールであるポリオキシエチレン化ポリオールの脂肪酸エステルは既知である(ポリソルベートおよび「トウween(Tween)」の商標でアトラス社から市販されている製品)。ポリオキシエチレン化脂肪アルコールは市販品特に「ブリジ(Brij)」の商標でアトラス社から販売されているものであり得る。ポリグリセリン化脂肪アルコール、ポリグリセリン化アルカンジオールもしくはアルケンジオール、またはポリグリセリン化アルカンジオールもしくはアルケンジオールのアルキルエーテルは、例えばフランス特許第1,447,048号、2,025,681号、2,091,516号および2,465,780号記載の方法または同様の方法により製造し得る。ポリグリセリン化脂肪酸または脂肪酸アミドは特にフランス特許第1,484,723号に記載されたものまたは「ブルロール(PLUROL)」(ガットフオセ社)の商標または「ドリュボル(DREWROL)」(ステファン社)から市販されているものであり得る。

【0017】上述のように、マイクロディスバージョンの連続相は水性相である。一般に、この発明の組成物は水を少なくとも35重量%含む。液相中の水の割合は一般に液相重量に対して80-100%の間で変り得る。この発明の組成物中に存在するシリコーンはポリオルガノシロキサンであり得る。これは、油、ゴム、樹脂またはろうの形であり得る既知製品である。後の3者の場合、これらは有機溶媒中の溶液かまたはこれを溶かす液体シリコーンとの混合物の形で組成物に加えることができる。

【0018】一般に、シリコーンは、一般式(I)

【化1】



で示される単位を含むポリマーである。

【0019】これらのポリマーは、 $n=2$ の式(I)の単位である反復単位を含む。この反復単位中に存在する置換基Rは有機基である。同一のSi原子上にある基Rは同一でも異なってもよい。さらに、同一ポリマー分子は

異なる反復単位を含み得る。 $n=2$ に対応する反復単位は、鎖がシロキサン結合からなる線状または環状ポリマー分子をもたらす。線状ポリマーの場合、 $n=3$ に対応する単位は末端基を構成する。さらに、ポリオルガノシロキサン類は反復単位間に挿入網状単位を含み得る。この網状単位は $n=1$ または $n=0$ の式Iの基に対応する。

【0020】反復単位( $n=2$ )および $n=1$ に対応する網状単位において、基Rは特にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し得、さらに官能基(エーテル、アミン、カルボキシル、ヒドロキシル、チオール、エステル、スルホネート、スルフェート等)を含み得る。アルキル基は例えば炭素原子1-20個をもつ。シクロアルキル基は例えば炭素原子5または6個をもつ。アリール基は特にフェニル基であり得る。 $n=3$ に対応する末端基の場合、末端Siに結合するR基の1つはさらにOH基のような上記以外の基であり得る。上記の定義に対応するシリコーンは既知化合物である。シリコーンの重量含有率は一般に組成物総重量に対し0.01%-1%、好ましくは0.02%-0.5%(重量)で変化し得る。この発明の組成物に使用し得る種々のクラスのシリコーンを以下に示す。

【0021】この発明にしたがって使用されるシリコーンは、油状、ゴム状または樹脂状の形をとり得るポリオルガノシロキサンである。特にこの発明により使用されるポリオルガノシロキサンは、一般に60-260℃の沸点を有する揮発性シリコーン、または非揮発性シリコーンから選ばれ、特にポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン、シリコーンゴムまたは樹脂で有機改変されるか、されないポリエーテルシロキサンコポリマー、有機官能基で改変されたポリシロキサンおよびそれらの混合物である。

【0022】それは、特にポリアルキルシロキサンから選ばれ、その中では主として25℃の粘度 $5 \cdot 10^{-4} - 2.5 \text{ m}^2/\text{s}$ 、好ましくは $1 \cdot 10^{-5} - 1 \text{ m}^2/\text{s}$ の末端トリメチルシリル基をもつ線状ポリジメチルシロキサンが挙げられる。ポリアルキルシロキサンの中では次の市販品が挙げられるが、限定されるわけではない。

・ローンブーラン社が販売する油「シルピオン(SILBIONE)」の47および70 047系、例えば47V 500,000。

・ダウコーニングの200系油。

・ゼネラル・エレクトリックの油「ビスカシル(VISCASIL)」およびゼネラル・エレクトリックのSF(SF96, SF18)系の油。

【0023】また、ローンブーランの48系油のような末端ジメチルシラノールをもつ線状ポリジメチルシロキサンを挙げることができる。このポリアルキルシロキサン群では、ポリアルキル( $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ )シロキサンである、ゴールドシュミット社が「アビルワックス(ABILWAX)」の名で市販する製品を挙げることができる。

7

【0024】ポリアルキルアリールシロキサンでは、25℃の粘度 $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ の線状および/または分枝ポリジメチルメチルフェニルシロキサン、ポリジメチルジフェニルシロキサンを挙げることができる。ポリアルキルアリールシロキサンとして、例えば下記市販品を挙げることができるが、限定されるわけではない。

- ・ローンブーランの油「シルビオン(SILBIONE)」70 641系
- ・ローンブーランの油「ロドルシル(RHODORSIL)」70 633および763。
- ・ダウコーニングの油DC556コスメテック・グラド・フルード、・バイエルのシリコーンのPK系、例えばPK20。
- ・バイエルのシリコーンのPN、PH系例えばPN1000およびPH1000。
- ・ゼネラルエレクトリックのある種の油SF系、例えばSF1023、SF1154、SF1250、SF1265。

【0025】この発明により使用できるシリコーンゴムは、200,000-1,000,000のような高分子量のポリジオルガノシロキサンで、これは単独または溶媒中の混合物として使用される。溶媒は、揮発性シリコーン、ポリジメチルシロキサン(PDMS)油、ポリフェニルメチルシロキサン(PFMS)油、イソパラフィン、メチレンクロリド、ペンタン、ドデカン、トリデカン、テトラデカンまたはこれらの混合物等から選ばれる。特に、下記製品が挙げられる。

- ・ポリジメチルシロキサン/メチルビニルシロキサンゴム。
- ・ポリジメチルシロキサン/ジフェニルシロキサン。
- ・ポリジメチルシロキサン/フェニルメチルシロキサン。
- ・ポリジメチルシロキサン/ジフェニルシロキサン/メチルビニルシロキサン。

【0026】特に使用される製品は下記のような混合物である。

- ・下記混合物:鎖の端がヒドロキシル化されたポリジメチルシロキサン(辞典CTFAの命名法によりジメチコノールと命名)および環状ポリジメチルシロキサン(辞典CTFAの命名法によりシクロメチコンと命名)、例えばダウコーニング社から販売されるQ2 1401製品。
- ・下記の混合物:ポリジメチルシロキサンと環状シリコーン、例えばゼネラルエレクトリック社のSF1214シリコーンフルード製品(これはジメチコンに対応するゴムSE30で、分子量500,000、SF1202シリコーンフルード(デカメチルシクロペンタシロキサ

8

ンに対応)に溶解している)

- ・下記の混合物:粘度が異なる2種のPDMS、特にPDMSゴムおよびPDMS油、例えばゼネラルエレクトリック社のSF1236製品。SF1236製品は粘度 $20 \text{ m}^2/\text{s}$ の上記ゴムSE30と粘度 $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ のSF96油の混合物(SE30ゴムが15%でSF96油が85%)である。

【0027】この発明におけるオルガノポリシロキサン樹脂は単位 $\text{R}_2\text{SiO}_2/\text{s}$ 、 $\text{RSiO}_2/\text{s}$ および $\text{SiO}_2/\text{s}$ を含む網状化シロキサン系。この化合物中で特に好ましいのはRが低級アルキルまたはフェニルのものである。この樹脂としては、ダウコーニング593の名称で販売されているものまたはゼネラルエレクトリック社からシリコーンフルードSS4230およびSS4267の名称で販売されるジメチル/トリメチル型のものが挙げられる。有機改質シリコーンは上述したシリコーンで、構造中にシロキサン鎖に直接結合するかまたは炭化水素基を介して結合する有機官能基を1個または複数個有するものである。

【0028】このシリコーンとしては、例えば下記のものを含むシリコーンが挙げられる。

(1)所望によりアルキル基を含んでいてもよいポリエチレンオキシおよび/またはポリプロピレンオキシ基、例えば

- ・ダウコーニング社からDC1248の名称で販売されるジメタコン・コポリオールと称する製品、およびダウコーニング社からQ2 5200の名称で販売されるアルキル( $\text{C}_{12}$ )メチコン・コポリオール。

・ユニオンカーバイド社の油「シルウェット(SILWETT)」L722、L7500、L77、L711。

(2)置換または非置換アミノ化基、例えばゼネサー社からGP4シリコーンフルードおよびGP7100の名称で販売される製品またはダウコーニング社からQ2 8220およびDC929の名称で販売される製品。置換アミノ基は特にアミノアルキル( $\text{C}_1 - \text{C}_4$ )である。

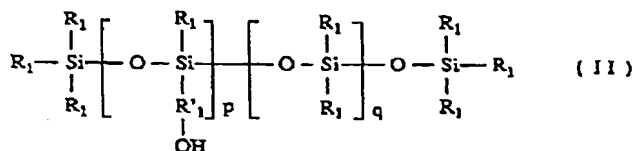
(3)チオール基、例えばゼネサー社のGP72AおよびGP71。

(4)カルボキシレート基、例えばチソ・コーポレイションのEP186,507号に記載されている製品。

【0029】(5)アルコキシ化基、例えばエスタブリュエス・シリコーンからシリコーン・コポリマーF-755の名称でおよびゴールドシュミット社からアビルワックス2428、2434および2440の名称で販売される製品。

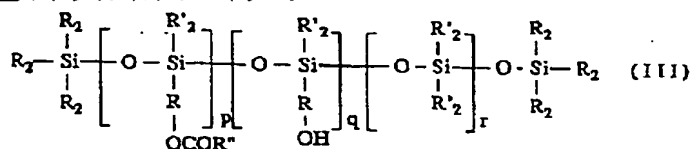
(6)ヒドロキシル化基、例えばフランス特許出願FR-8516334号に記載され、下記式(II)

【化2】

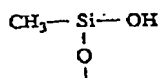


[式中、基 $R_1$ は同一または異なって、メチルおよびフェニルから選ばれ、基 $R_1$ の少なくとも60モル%はメチルであり、基 $R'_1$ は $C_2-C_{14}$ 炭化水素化2価アルキレン鎖、 $p$ は1-30、 $q$ は1-150である]で示されるヒドロキシルアルキル官能基のポリオルガノシロキサン。\*

\*【0030】(7)アシルオキシアルキル基、例えばフランス特許出願FR-88 17433号に記載され、下記式(III)【化3】



[式中、 $R_2$ はメチル、フェニル、 $-OCOR''$ 、ヒドロキシル、Si原子あたり $R_2$ 基の1個はOHであり得、 $R'_2$ はメチル、フェニルであり、 $R_2$ および $R'_2$ 基を合わせて少なくとも60モル%はメチルであり、 $R''$ は $C_2-C_{20}$ のアルキルまたはアルケニル、 $R$ は $C_2-C_{14}$ の線状または分枝2価炭化水素性アルキレン基、 $r$ は1-120、 $p$ は1-30、 $q$ は0または0.5より小、 $p+q$ は1-30である]で示されるポリオルガノシロキサン。式(III)のポリオルガノシロキサンは下記の基【化4】



を $p+q+r$ の合計の15%を越えない割合で含むことができる。

【0031】式(III)の化合物は上記式(II)で示されるヒドロキシルアルキル官能性ポリオルガノシロキサンをエステル化して製造することができる。エステル化は、既知の方法により酸 $R''COOH$ または酸無水物を使用して、100-250℃の温度において、所望により塩化アルミニウムまたは塩化亜鉛、または塩酸もしくは硫酸のような強酸の如き触媒の存在下に実施される。また、式 $R''COOCH_3$ で示されるメチルエステルと式(II)のジオルガノポリシロキサンをバトリエンスルホン酸もしくはモンモリロナイト型土壌(terre)酸のような酸触媒の存在下に100-150℃に加熱することにより行なうこともできる(ズド・ヘミー・アクチエンゲゼルシャフト、ミュンヘン販売のカタリザトールKS F/0)。

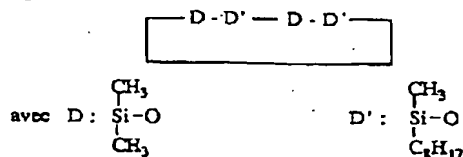
(8)下記の型のアニオン性

- ・カルボキシル基、例えば信越社のX-22-3701 E製品におけるアルキルカルボキシル基。
- ・2-ヒドロキシルアルキルスルホネート。

例えばゴールドシュミット社からアビルS201およびアビルS255の名称で販売される製品におけるような2-ヒドロキシルアルキルチオスルフェート。

【0032】揮発性シリコーンは特に下記のものから選ばれる。

(1) Si原子3-7個、好ましくは4-5個を含む環状シリコーン、例えば、特にユニオンカーバイドからボラテイル・シリコーン7207の名称で販売され、またはローンブーランからシルピオン(Silblone)70045 V2として販売されるオクタメチルシクロテトラシロキサン、またはユニオンカーバイドからボラテイル・シリコーン7158の名称で販売され、またはローンブーランからシルピオン70045 V5として販売されるデカメチルシクロペンタシロキサンおよびそれらの混合物。また、ジメチルシロキサン/メチルアルキルシロキサンのようなシクロコポリマー、特に下記構造式【化5】



で示されるユニオンカーバイドから販売されるシリコーンボラテイルFZ-3109を挙げることができる。

【0033】さらに、環状シリコーンとけい素誘導化合物の混合物、例えばオクタメチルシクロテトラシロキサンとテトラトリメチルシリルペンタエリスリトールの(50/50)混合物およびオクタメチルシクロテトラシロキサンと1,1'-オキシ-2,2,2',2',3,3'-ヘキサトリメチルシリルオキシ)ビスネオペンタンの混合物が挙げられる。

(2) けい素原子2-9個をもち25℃の粘度が5・10

$\cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{s}$  またはそれ以下の線状揮発性シリコン。この型のシリコンは特にローンブーラン社からシルピオン 70 041 V0. 65 の名称で販売されるヘキサメチルジシロキサン、およびトーレイシリコン社から SH 200 の名称で販売されるデカメチルトetraシロキサンからなるものである。このクラスに入るシリコンはまた、コスメティックス・アンド・トイレットリーズ (Cosmetics and Toiletries) 91 巻 (1976 年 1 月) 第 27-32 頁に記載された文献ドッド・アンド・バイエルズ「ボラティル・シリコン・フルイド・フオー・コスメティックス (Volatile Silicone Fluids for Cosmetics)」にも示されている。

【0034】この発明による特に好ましいポリオルガノシロキサンは、下記のものである。

・揮発性シリコン、例えばローンブーラン社からシルピオン油 70045 V5 の名称で販売されるデカメチルシクロペンタシロキサン。

・25℃の粘度が  $5 \cdot 10^{-5}$  -  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$  の油の如き末端トリメチルシリル基をもつ線状ポリアルキルシロキサン群から選ばれた非揮発性シリコンであって、ローンブーラン社から販売される 70047 および 47 系、特に 70047 V5000 油、またはコールドシュミット社から販売されるアビル AV1000 油のようなポリアルキルアリールシロキサン。

【0035】この発明の組成物で使用し得るフィルム形成性 (filmogenes) ポリマーは、アニオン性、カチオン性、非イオン性または両性ポリマーであり得る。このフィルム形成性ポリマーおよび毛髪用化粧組成物中での使用は既知である。以下に、この発明の組成物で利用できるフィルム形成性ポリマーを詳細に記載する。

【0036】この発明で使用するカチオン性ポリマーは、アミノまたはアンモニウム基がポリマー鎖の一部をなすかそれに結合し、分子量 500-3,000,000 のポリアミン、ポリアミノポリアミドまたはポリ 4 級アンモニウム型のものである。この発明で使用するカチオン性ポリマーは特に下記のポリマーから選ばれる。

(1) ビニルピロリドン-アクリル酸もしくはメタクリル酸ジアルキルアミノアルキル (4 級または否)、例えばガフコーポレイションからガフカット (Gafquat) の名称で販売されるもの、例えばフランス特許第 2,077,141 号および第 2,393,573 号に詳述されている「コポリマー 846」、「ガフカット 734 または 735」。(2) 第 4 級アンモニウム基をもつセルロースエーテル誘導体、例えばフランス特許第 1,492,597 号に記載されているもの、および特にユニオンカーバイド社から JR125、JR400、JR30M のような JR、および LR400、LR30M のような LR の名称で販売されているポリマー、ナショナルスターチ社から

販売され米国特許第 4,131,576 号に記載されている、セルカット (CELQUAT) L200 およびセルカット H100 のようなカチオン性セルロース誘導体。

【0037】(3) 米国特許第 3,589,978 号および第 4,031,307 号に記載されているカチオン性多糖類、特にメイアール社から販売されているジャカル (Jaquar) C. 13 S。

(4) 下記の群から選ばれるカチオン性ポリマー。

(a) 式  $-A-Z-A-Z-$  (I)

【式中、A は 2 つのアミン官能基を含む基で、好ましくはビベラジニル、Z は記号 B または B'、B および B' は同一または異なって、主鎖中に連続する炭素原子 7 個までを含み、ヒドロキシ基で置換されるかまたはされず、さらに酸素原子、窒素原子、硫黄原子、1-3 個の芳香環および/または複素環を含み得る直鎖または分枝アルキレン基である 2 価の基であり、酸素原子、窒素原子および硫黄原子はエーテルまたはチオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アミン、アルキルアミン、アルケニルアミン、ベンジルアミン、アミノキシド、4 級アンモニウム、アミドイミド、アルコール、エステルおよび/またはウレタンの形で存在し得る】で示される単位を含むポリマー。このポリマーおよびその製造法はフランス特許第 2,162,025 号に記載されている。

【0038】(b) 式  $-A-Z_1-A-Z_1-$  (II)

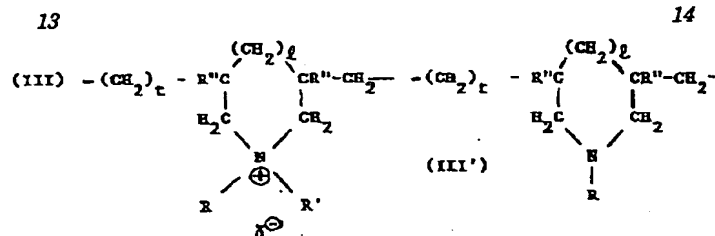
【式中、A は 2 つのアミン官能基を含む基で、好ましくはビベラジニル、Z<sub>1</sub> は記号 B<sub>1</sub> または B'<sub>1</sub>、少なくとも 1 つは B'<sub>1</sub> を示し、B<sub>1</sub> は主鎖中に連続する炭素原子 7 個までを含む直鎖または分枝アルキレンまたはヒドロキシルアルキレンである 2 価の基、B'<sub>1</sub> は主鎖中に連続する炭素原子 7 個までを含み、1 個または複数個のヒドロキシル基で置換されるかまたはされず、1 個または複数個の窒素原子で中断され、窒素原子は、所望により酸素原子で中断され得、所望により 1 個または複数個のヒドロキシル官能基を含み得るアルキレンで置換された直鎖または分枝アルキレン基である 2 価の基である】で示される単位を含むポリマー。このポリマーおよびその製造法はフランス特許第 2,280,361 号に記載されている。

(c) 上記 (a)、(b) に示した式 (I)、(II) のポリマーの、ハロゲン化アルキルまたはベンジル、低級アルキルトシレートまたはメシレートによるアルキル化産物および酸化産物。

【0039】(5) 分子量 20,000-3,000,000 のシクロポリマー、例えば下記式 (III) または (I')

【化 6】



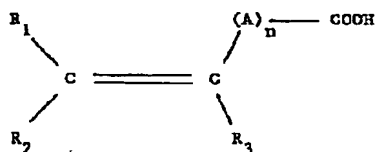


[式中、 $l$ および $t$ は0または1、 $l+t$ の合計は1、 $R''$ は水素またはメチル、 $R$ および $R'$ は独立して炭素原子1-22個をもつアルキル、アルキル部分が好ましくは炭素原子1-5個をもつヒドロキシアルキル、低級アミドアルキル、および $R$ および $R'$ はそれらが結合する窒素と一緒になってピペリジニルまたはモルホリニルのような複素環基を示す]で示される単位を鎖の主構成要素として含むホモポリマー、および式(III)または(III')の単位をもちアクリルアミドまたはジアセトンアクリルアミド誘導単位をもつコポリマーであり、 $\gamma$ は臭素、塩素、アセテート、ボレート、シトレート、タートレート、ビスルフェート、ビスルファイト、スルフェート、ホスフェートのようなアニオンである。

[0040] 上記の第4級アンモニウム型ポリマーとしては、分子量100,000未満でメルカート(MERQUAT)100の名称で販売されるジメチルジアリルアンモニウムクロリドのホモポリマー、および分子量が500,000より大でメルクからメルカート550の名称で販売されるジメチルジアリルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマーが挙げられる。これらのポリマーはフランス特許第2,080,759号および追加特許第2,190,406号に記載されている。アニオン性ポリマーは分子量500-3,000,000を有しカルボキシル基および/またはスルホン基を有するポリマーである。

[0041] カルボキシル基は、アニオン性ポリマー中に特に、下式

[化7]



[式中、 $n$ は0-10、 $A$ は所望により、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を介して、不飽和基の炭素原子にまたは $n$ が1より大の場合隣接するメチレンに結合し得るメチレン、 $R_1$ は水素原子、フェニル基、ベンジル基、 $R_2$ は水素原子、低級アルキル基、 $-CH_2-COOH$ 、フェニル、ベンジルである]で示される不飽和モノまたはジカルボン酸により提供される。

[0042] 前記式中、低級アルキルは、好ましくは炭素原子1-4個をもつ基、特にメチル、エチル等を示

す。この発明で使用する好ましいポリマーは、特に下記のものから選ばれる。

・アクリル酸またはメタクリル酸のホモもしくはコポリマーまたはその塩類、特にアライドコロイド社からベルシコール(VERSICOL)FまたはKの名称で販売される製品、チバガイギー社販売のウルトラホルド8、エルキュール社からルタン(RETEN)421、423または425の名称でナトリウム塩として販売されているアクリル酸とアクリルアミドのコポリマー、ファンデルビルト社からダーバン(DARVAN)No. 7の名称で販売されているポリメタクリル酸ナトリウム、ヘンケル社からヒダゲンFの名称で販売されているポリヒドロキシカルボン酸ナトリウム塩。

・クロトン酸から誘導されるコポリマー、例えば鎖中に酢酸ビニルまたはプロピオン酸ビニル単位と所望により他のモノマー例えばアリルまたはメタリルエステル、ビニルエーテルまたは飽和長鎖炭化水素カルボン酸ビニルエステル例えば炭素原子少なくとも5個を有するもの、またはカルボンまたは環状酸ビニル、アリルもしくはメタリルエステルであって、これらポリマーは所望により付加または網状化され得る。このようなポリマーは特にフランス特許第1,222,944号、第1,580,545号、第2,265,782号、第2,265,781号、第1,564,110号、および第2,439,798号に記載されている。このクラスの市販品は特にナショナルスターチ社から販売される樹脂28-29-30、26-13-14および28-13-10である。

・アクリル酸またはメタクリル酸とアクリル酸またはメタクリル酸エステルとのコポリマー。

・クロトン酸とビニルエステルのコポリマーでポリエチレングリコールのようなポリアルキレングリコールに付加したもの、例えばヘキスト社からアリストフレックスAの名称で販売されるポリエチレングリコールに付加したクロトン酸/酢酸ビニルコポリマー。

[0043] マレイン酸、フマル酸、イタコン酸または酸無水物とビニルエステル、ビニルエーテル、ハロゲン化ビニル、フェニルビニル誘導体、アクリル酸およびそのエステルから誘導されるポリマー。これらのポリマーはエステル化されていてもよい。このポリマーは特にEUA特許第2,047,398号、第2,723,248号、第2,102,113号、英国特許第839,805号に記載されている。特にゼネラルアニリン社からガントレ(GANTREZ)AN、SまたはESの名称で販売

されるポリマーまたはモンサント社販売のEMA1325または91を挙げることができる。さらに、このクラスのポリマーはマレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水物とアリルもしくはメタリルエステルからなり所望により鎖中にアクリルアミドまたはメタクリルアミドを含み得、モノエステル化またはモノアミド化されたコポリマーを包含する。これはフランス特許第2,350,834号および第2,357,241号に記載されている。

【0044】この発明で使用し得るスルホン基をもつポリマーは、下記のものから選択し得る。

・ポリスチレンスルホン酸塩、例えばナショナルスターチ社から販売される分子量約500,000のフレキサン(Flexan)500、または分子量約100,000のフレキサン130のようなナトリウム塩。この化合物は特にフランス特許第2,198,719号に記載されている。

・ポリアクリルアミドスルホン酸塩、例えば米国特許第4,128,631号に記載されたもの、特にヘンケル社からコスメディアポリマーHSP1180の名称で販売されるポリアクリルアミドエチルプロパンスルホン酸。

【0045】この発明で使用し得る両性フィルム形成性ポリマーは、ポリマー鎖中に統計的に分布する単位AおよびBを含むポリマーであって、Aは少なくとも1個の塩基性窒素原子を含むモノマー由来の単位であり、Bは1個または複数個のカルボキシルもしくはスルホン基を含む酸性モノマー由来の単位であるか、またはAとBがカルボキシベタインの両性モノマー由来の基を示す。また、AおよびBは第2級、第3級もしくは第4級アミノ基を含むカチオン性ポリマー鎖を示し得るが、ここで少なくとも1個のアミノ基は炭化水素基を介して結合するカルボキシルもしくはスルホン基をもつか、またはAとBは、アルファ、ベータージカルボキシエチレン単位をもつポリマー鎖の一部分を構成し、そのカルボキシル基の1つは1個または複数個の第1級もしくは第2級アミノ基をもつポリアミン成分と反応したものであってよい。

【0046】上記定義に対応する両性ポリマーのうち特に好ましいものは下記のポリマーから選ばれる。

(1) 下記のものから誘導される単位を含むポリマー。

(a) 空素がアルキル基で置換されているアクリルアミドまたはメタクリルアミドから選ばれる少なくとも1種のモノマー。

(b) 1個または複数個の反応性カルボキシル基を含む酸性モノマー少なくとも1種。

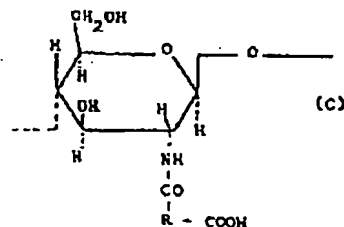
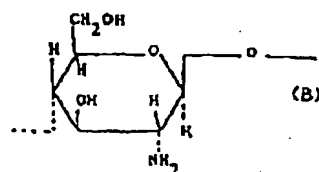
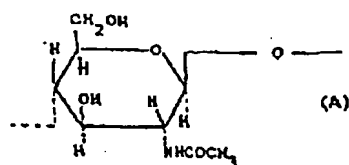
(c) 第1級、第2級、第3級もしくは第4級アミノ置換基をもつアクリル酸およびメタクリル酸エステル並びにメタクリル酸ジメチルアミノエチルをジメチルまたはジエチル硫酸で第4級化したもののような塩基性モノマー少なくとも1種。

【0047】この発明で特に好ましいN-置換アクリルアミドまたはメタクリルアミドは、アルキル基が炭素原子2-12個を含むものであり、特にN-エチルアクリルアミド、N-第3級ブチルアクリルアミド、N-第3級オクチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミドおよび対応するメタクリルアミドである。酸性モノマーは、特にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、およびマレイン酸またはフマル酸の炭素原子数1-4のアルキルモノエステルから選ばれる。好ましい塩基性モノマーは、メタクリル酸アルノエチル、ブチルアミノエチル、N,N'-ジメチルアミノエチル、N-第3級ブチルアミノエチルである。

【0048】このクラスに含まれる代表的化合物としては、ナショナルスターチ社から販売されるN-第3級オクチルアクリルアミド/メタクリル酸メチル/メタクリル酸ヒドロキシプロピル/アクリル酸/メタクリル酸第3級ブチルアミノエチルコポリマーであるアンホメル(Amphomer)を挙げることができる。

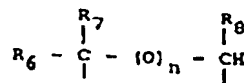
(2) 下記式に対応するモノマー単位を含むキトサン誘導体ポリマー。

【化8】



[式中、単位Aは0-30%の割合で存在し、Bは5-50%の割合で存在し、Cは30-90%の割合で存在する]式Cにおいて、Rは下記式の基を示す。

【化9】

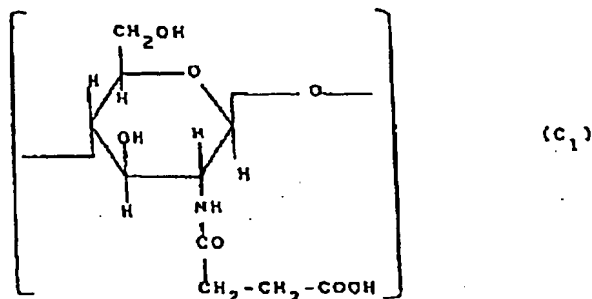


[式中、 $n=0$ の場合、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は同一または個となつてそれぞれ水素原子、メチル、ヒドロキシ、アセトキシもしくはアミノ基、またはモノアルアミノ基もしくはジアチルアミノ基であつて、これらは所望により1個または複数個の窒素原子で中断されていてもよく、および/または所望により1個または複数個のアミノ、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ、スルホン基、アルキル部分がアミノをもつアルキルチオ基で置換されていてもよく、基 $a$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ の少なくとも1つはこの場合水素原子であり、 $n$ が1の場合、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 水素基 $a$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ がそれぞれ水素原子を示す]また、上記化\*

\*化合物と塩基または酸からなる塩でもよい。

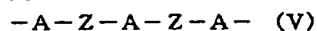
【0049】本発明の組成物中に利用し得るキトサンのポリマー誘導体は、フランス特許2137684号の実施例1中またはUS特許387376号中に記載の操作方法に従つて酸無水物によるキトサンのアシル化により製造する。本発明の特に好ましいキトサンのポリマー誘導体は、(A)単位を0-20重量%、(B)単位を40-50重量%および(C)単位を40-50重量%含むものであり、この単位は式：

【化10】



を有する。単位(A)、(B)および(C)からなる好ましいこのポリマーは以下、ポリマー(P1)と称する。

【0050】3) a)とb)の中から選ばれたタイプA-X-A-X-の両性体ポリマー、a)少なくとも1個の式：



を含む化合物にクロロ酢酸またはクロロ酢酸ナトリウムを作用させて得られるポリマー [式中、Aは、

【化11】



を示し、ZはBまたはB'を示し、BまたはB'は同一または異なつて、非置換またはヒドロキシル基で置換された主鎖中に7個までの炭素原子を含む直鎖または分枝のアルキレン基である2価の基を示し、さらに、酸素、窒素、硫黄、1-3個の芳香環および/またはヘテロ環を含むことができ、酸素、窒素および硫黄原子はエーテル、チオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アルキルアミン、アルケニルアミン基、ヒドロキシル基、ベンジルアミン、アミンのオキシド、四級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステルおよび/またはウレタン基の形であつてもよい]。

【0051】b) クロロ酢酸またはクロロ酢酸ナトリウムの作用によって得られるポリマー

、式：  $-A-Z-A-Z-$  (V)

[式中、Aは、基：

【化12】



30

を示し；Zは、BまたはB'、少なくとも1個のB'を示し；Bは上記に示す意味を有し、B'は2価の基であり、主鎖中に7個までの炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキレン基であり、非置換または数個のヒドロキシル基により置換されており、1個または数個の窒素原子を含み、窒素原子は、所望により、酸素原子により中断されたアルキル鎖により置換されており、1個または数個のヒドロキシル基および/またはカルボキシル基を必ず含む]、およびポリマー (V) にクロロ酢酸またはクロロ酢酸ナトリウムを反応させて得られる4級アンモニウム塩。

40

【0052】4) スルホン酸ケラチンは分子量10000から100000のケラチンであり、がちょうまたは若鶏の羽毛またはより有利にはひづめまたは角から得られる。このケラチンは、ケラチンのシステイン基のSS結合の全部または1部を、システイン残基に酸化して得られ、この酸化の後、連続してまたは非連続でSO<sub>3</sub>H酸基の塩合成を行う。酸化は、ぎ酸のような中性の酸中、過酸化水素のような酸化剤によって有利に行うことができる。

5) ジアリルジアルキル (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) アンモニウム/アクリル酸コポリマー、例えば、メルク社製メルカト (MERQUAT) 280の商品名で販売されているものであり、これはジアリルジメチルアンモニウム/アクリル酸の塩化物のコポリマーである。

【0053】本発明中に使用し得る非イオン性ポリマーは特に：

—ポリビニルピロリドン、またはビニルピロリドンと非イオン性モノマーのコポリマー、例えば、GAF社製

19

商品名PVP/VAS630で販売されているポリビニルピロリドン/ビニル酢酸コポリマー

—ホモポリマーまたは非イオン性ビニルコポリマー、例えばヘキスト社製商品名モウイオール (MOWIOL) 4088で販売されているポリビニルアルコール、

—ポリ-β-アラニン、より詳細には、ベルギー特許第208516号に記載され、請求により登録されているもの。

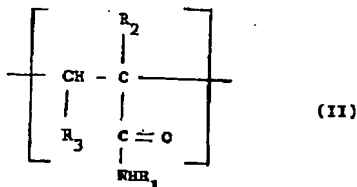
これらのポリマーは式：

【化13】



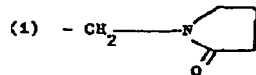
の繰り返し単位を50から100%含んでおり、下記の式：

【化14】



に相当するポリアクリルアミドタイプの繰り返し単位を50から100%含み、式中、R<sub>1</sub>は水素原子または下記の基、

【化15】

(ii)  $-\text{CH}_2\text{OH}$ 

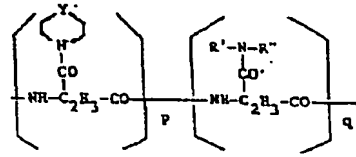
(iii)  $-(\text{CH}_2)_{n'}-\text{CH}_3$ 、n'は1から11までの整数、および、

(iv)  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$ 、mは1-10から選ばれ、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は水素原子までのメチル基を表すものである。

【0054】これらのポリマーは、より詳細には、アメリカ特許第4082730号に記載と同様にアクリルアミドの重合によって製造する。このポリマーは分子量500から10000、より好ましくは2000から60000のものが好ましい。フランス特許第77.27769号 (公開番号：2403076号) に記載のもののようなポリアスパラギン酸誘導体。上記のポリアスパラギン酸誘導体は式III：

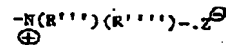
【化16】

20



【式中、R'は、水素原子、低級ヒドロキシアルキルオキシアルキル基、18個以上の炭素原子を有するアルキル基、炭素原子2-18個を有するアルケニル基であり；R''は、水素原子、低級ヒドロキシアルキル基または低級アルキル基であり；Yは、メチレン、-O-、N(R''')-、または

【化17】



R'''およびR''''は、-H、1-18Cのアルキル、2-18Cのアルケニル、および

【化18】

Z<sup>⊖</sup>

20 はアニオンである]に相当する。特に好ましいフィルム形成性ポリマー：カチオン性ポリマーについて：—第1群のビニルピロリドン/ジアミノアルキル-アクリル酸またはメタアクリル酸、例えば、GAF社製商品名ガフカト (GAFQUAT) 734で販売されている製品、—カチオン性セルロースのエーテル誘導体および第2群中のカチオン性セルロースの誘導体、特に、商品名JR400およびセルカト・ロル (CELQUATLOR) で市販されている製品、

—第9群中の環状ポリマー、特に商品名メルカト550で市販されている製品である。

【0055】アニオン性ポリマーについて：

—マレイン酸またはマレイン無水物のポリマー誘導体、例えば、商品名ガントレス (GANTREZ) ES425で市販されている製品である。

両性イオンポリマーについて：

—第2群のキトサンのポリマー誘導体、例えば、上記(P<sub>1</sub>)ポリマー、

—スルホン酸ケラチン類

非イオン性ポリマーについて：

40 —ビニルピロリドン/ビニル酢酸コポリマー、例えば、GAF社製商品名PVP/VAS630で販売されているもの、

—本発明中の組成物中のフィルム形成性ポリマーの重量比率は、少なくとも、0.1%であるか、2%以下であり、特に好ましくは0.1-1%である。フィルム形成性ポリマー/シリコーンの重さの関数は0.25より大であり、8より小であり、特に好ましくは0.5より大で6より小である。

【0056】本発明の化粧品組成物は慣用される1種または数種の有用な第2成分を含むことができ、例えば、

濃厚剤、安定剤、香料または保存剤を含むことができる。濃厚剤を含まない組成物は液体ローションであり、濃厚剤を含む組成物はローションまたは液体ジェルである。濃厚剤は、より詳細には、例えば、カルボボル910、934、934P、940、941、1342のようなグドリッシュ社製商品名カルボボル (CARBOPOL) で販売されている製品のような多官能基剤によって架橋されたポリアクリル酸、または、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースであり、より詳細には、ヒドロキシアセチルセルロース、例えば、エルキュル社製商品名ナトロソル (NATROSOL)、またはユニオンカーバイド社製商品名セロシゼ (CELLOSIZ) 、メチルヒドロキシプロピルセルロース、特にダウケミカル社製商品名メトセル (METHOCEL) (E、F、J、K) で販売されている製品、またはヘテロビオポリサッカリド、例えば、ケルコ社製商品名ケルトロール (KELTROL) およびケルザン (KELZAN)、ローンブーラン社製商品名ロドボル (RHODOPOL) およびロジジェル (RHODIGEL)、セカ/サチア社製商品名アクチギウム (ACTIGUM) で販売されている市販のキサンタン樹脂、から選択される。濃厚剤を使用する場合は、好ましくは、カルボボル類から選ばれ、組成物の粘度は、例えば、約25℃にて25ポアズ (2.5 Pa. s) (コントラップ粘度計、3号ロッド、回転時間10分、200回転/分) 程度である。

【0057】保存剤として、脂肪族アルコールのりん酸エステルを挙げることができる。一般に1%以下の濃度で使用する。保存剤として、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、その塩およびエステル、ソルビン酸およびその塩、ジメチルオールジメチルヒダントインおよびイミダゾリジニル尿素がある。これらはは通常の有効濃度で使用する。本発明により得られた組成物のpHは3-10の範囲で変えることができる。pHは所望により、有効なpH調整剤で調整することができる。

【0058】本発明の組成物はマイクロエマルジョンの加熱による形成によって得られる。より厳密には、主として、この組成物はろうおよび乳化剤をろうの熔融点以上で、100℃越えない温度で、所望により一部水の存在下で、ろうの熔融が終了するまで加熱し、これに徐々に水を添加するか、または残部の水を添加し、少なくとも先の温度に等しい温度まで上げ、水の連続相中にろうのマイクロエマルジョンが形成されるまで攪拌し、その後、室温まで冷却することを特徴とする方法によって得られる。かくして安定なマイクロディスパージョンが得られる。

【0059】脂溶性成分は、例えばセラミドを、一般に、マイクロディスパージョン形成前にろうに添加する。水溶性成分は使用する水中に添加し、マイクロディスパージョンを得るか、最終的に得られたろうのマイクロディス

バージョンに添加することができる。同様に、所望により、組成物中に存在する第2成分は、出発物中でも、最終組成物中でも添加することができる。特別な実施方法では、ろうのマイクロディスパージョンを得た後、攪拌下フィルム形成性ポリマーおよびシリコンを添加する。

【0060】本発明の組成物はマイクロディスパージョンの安定性を損なうことなく水で希釈することができる。従って、単に水の添加によって所望の値の成分比率に調整した濃度の組成物を提供することができる。本発明の組成物は乾燥した、または湿った、清潔またはそうでない毛髪に適用することができる。濯ぐこともできるし、濯がなくてもよい。組成物中のろうの存在にもかかわらず、濯いでも濯がなくても同じように毛髪にねっとりした外観を全く与えない。その上、組成物中に水が大きな比率で存在していても、乾燥には問題がなく、乾燥は急速に行われる。本発明は、同じく既述の組成物の有効量を毛髪に適用することを特徴とする毛髪および/または頭皮に美容処置するという目的をも有する。適用回数

は、例えば、毎日1回から週1回であればよい。下記の実施例は本発明を具体的に説明するものであり、全くこれを限定するものではない。

【0061】実施例中で使用した商品名は次の製品を示す：

ガントレ (GANTREZ) ES 425： GAF社によって販売されるエタノール中有効物質50%を含むブタノールでモノエステル化したメチルビニルエーテル/マレイン酸無水物の共重合体

モウイオール (MOWIOL) 40-88： ヘキスト社によって販売されるポリビニルアルコール

PVP/VA S 630： GAF社によって販売されるビニルピロリドン/酢酸ビニル(60/40)の共重合体

セルカート (CELQUAT) LOR： ナショナル・スターチ社によって販売されるヒドロキシエチルセルロースとジアリルジメチルアンモニウムクロリドの共重合体

ガフカート (GAFQUAT) 734： エタノール中有効物質50%のGAF社によって販売される分子量100,000をもつジエチル硫酸塩で第4級化したポリビニルピロリドン/メタクリル酸ジメチルアミノエチルの共重合体

フルイド (FLUID) DC 200 (12500 Cs)： ダウコーニング社によって販売されるポリジメチルシロキサン油 (25℃で粘度12500 Cst)

アビル (ABIL) AV 1000： ゴールドシュミット社によって販売されるポリメチルフェニルシロキサン油 (25℃で粘度1000 Cst)

シルビオン (SILBIONE) 70047V5000： ポリジメチルシロキサン油 (25℃で粘度500

0 Cst)

シルピオン(SILBIONE) 70045V5: ロ  
ンブーラン社によって販売されるデカメチルシクロペ  
ンタシクキサン

## \*【0062】実施例1-10

下記組成物を製造する(有効成分の重量をgで示す)。  
【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
シリコーン										
シルピオン 70047V5000(R.P.)	0.05				0.05	0.05	0.05	0.05		
シルピオン 70047V5(R.P.)		0.05							0.05	
741F DC200 (12500Cst)(D.C.)			0.05							
PPMS ABIL AV 1000(Goldschmidt)				0.05						0.05
PA										
ガントレ ES 425 (GAF)	0.2								0.2	0.2
PC										
セルカート LOR N.S.		0.2								
ガフカート 734 50XMA(GAF)					0.2					
PNI										
PVP/VA S 630 (GAF)						0.2				
モイオール 40-88 (HOECHST)			0.2							
PAN										
キトサン誘導体				0.2			0.2			
ケラチンスルホン酸								0.2		
組成物A	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
水酸化ナトリウム	0.035								0.035	0.035
乳酸				0.19			0.19			
水 適量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

後に示された濃度の組成物Aのマイクロディスパーショ ※加える。

ンにフィルム形成性重合体とシリコーンの必要量を加 【0063】組成物A:の名で市販されている乳化ろう  
え、最後に必要な場合、乳酸または水酸化ナトリウムを※

TISCO社製光沢ろう 12g  
トリエタノールアミン pH 5に調整 適量  
保存剤 適量  
水 適量を加えて全量100gにする。

攪拌下90-95℃にてOFRろうを溶解し、その  
後、中程度に攪拌しつつ、90℃付近で徐々に保存剤を  
含む水の総量の70%を添加し、ゆるやかに攪拌しつ  
つ、混合物を30℃に戻し、トリエタノールアミンでp

Hを調整し、保存剤を添加し、残りの水で100gにす  
る。

## 【0064】実施例11

同様の方法により、下記の組成物を製造する:

-組成物B 18 g  
-71615V300RP 油 0.5g  
(分子量9000のヒドロキシプロピル化ポリジメチルシロキサン)  
-GAF社製商品名JR400で販売されているトリエタノールアミンにより  
四元素化されたエビクロルヒドリンに架橋ヒドロキシメチルセルロース  
0.3g  
-エチレンオキシド(OE)20モルのポリオキシエチレン化ソルピタンのモノラ  
ウレート 13.0g  
-ヒドロキシエチルセルロース 1.0g  
-水適量を加えて100gとする  
pHを乳酸を用いて4に調整する。  
組成物Bは下記の組成を有する。  
-カルナウバろう 30 g  
-商品名タガトSのゴールドシュミット社製OE30モルのポリオキシエチレン

25

26

化グリセリンモノステアラート

7. 5g

-保存剤

0. 2g

—水適量を添加して100gにする

#### 【0065】毛髪試験

この試験は、実施例1から10の組成物を用いて行い、同様にフィルム形成性ポリマー、またはシリコンを除いた類似の組成物についても行った。結果を、対照である「ミクロディスパーションのみ」(フィルム形成性ポリマーもシリコンも含まない)を用いて得られた結果と比較した。用いた方法を下記に示す。

#### 【0066】柔軟性テスト

##### 操作

被験組成物0. 25gを天然毛髪の束5gに伸ばし、毛髪束をくしけずり、15分間ヘアドライヤーで乾かす。毛髪束を冷やし、柔軟性を評価する。

##### 評価

当該毛髪束の柔軟性を、対照毛髪束と比較して触って評価する。同一の毛髪はせいぜい2回の評価試験にのみ用いる。毛髪束の連続使用によりもたらされる柔軟性の変化の問題を除くためである。このテストは最低5人の検査員で構成されたパネルで行った。

#### 【0067】弾力性テスト

##### 操作

被験組成物0. 25gを長さ25cmの2. 5gの毛髪房に

伸ばす。毛髪房をくりけずり、直径2cmのカールグリップに巻きつける(らせんの数=4)。15分間ヘアドライヤーをカールグリップにかけ、毛髪房を乾かす。カールグリップからはずす前に冷やし、下に記載した装置につけて、弾力性の評価を行う。

#### 【0068】装置

この評価には毛髪房に、装置に両端で固定し、連続した再生可能な操作条件下で所定の距離および速度の垂直往復運動: 50サイクル/分の割合で100サイクルを課す装置を使用する。この試験の結果、毛髪房の下先端をはずし、その後、弾力性を視覚および触覚で評価する。各組成物は5または6人のテスターによって評価する。視覚による評価は、触覚による評価により再びカールする毛髪房としなやかでないカールしない髪を選択を可能にし、カールする毛髪房の復元効果を触って評価することができる。

#### 【0069】結果

本発明の組成物はミクロディスパーションのみ(フィルム形成性ポリマーもシリコンも含まないもの)よりも柔軟性および弾力性の点でテスターの少なくとも80%が優れていると判定した。実施例1-4の組成物はテスターの100%が優れていると判定した。